

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

② 公開特許公報 (A)

昭59—25975

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 C 13/02  
15/00  
G 11 B 5/84  
H 01 F 41/20

識別記号

庁内整理番号  
7537—4K  
7537—4K  
6835—5D  
7354—5E

④ 公開 昭和59年(1984) 2月10日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑤ 合金薄膜の製造法

小田原市扇町 2 丁目12番 1 号富  
士写真フィルム株式会社内

⑥ 特 願 昭57—133803

⑦ 発 明 者 荒井芳博

⑧ 出 願 昭57(1982) 8 月 2 日

小田原市扇町 2 丁目12番 1 号富  
士写真フィルム株式会社内

⑨ 発 明 者 長尾信

⑩ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社  
南足柄市中沼210番地

小田原市扇町 2 丁目12号 1 号富  
士写真フィルム株式会社内

⑪ 発 明 者 名原明

⑫ 代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外 3 名

明 細 書

1. 発明の名称

合金薄膜の製造法

2. 特許請求の範囲

1) 真空中で基板に 2 種以上の材料よりなる合金薄膜を形成する合金薄膜の製造方法において、一方の材料の加熱蒸発と他方の材料のスパッタリングを同時に行い、得られた金属の蒸気流と金属のスパッタ粒子を同時に基体に差し向け、合金薄膜を形成することを特徴とする合金薄膜の製造方法。

2) 加熱蒸発する材料が主成分であり、スパッタリングする材料が非主成分である特許請求の範囲第 1 項に記載の合金薄膜の製造方法。

3) 加熱蒸発する材料が強磁性材料であり、スパッタリングする材料が非強磁性材料である特許請求の範囲第 1 項に記載の合金薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は合金薄膜の製造方法に関する。特に本発明は、所謂、非塗布型の磁気記録媒体として用

いるに適する合金薄膜の製造方法に関する。

従来、例えば、所謂、非塗布型の磁気記録媒体、同磁気記録媒体用下地、光学記録材料、コンデンサー、各種装飾材料等、真空中で基体に各種合金(金属)薄膜を形成することによつて製造されている。

このような合金薄膜の製造に際しては、真空蒸着やイオンプレーティングの如く、金属材料を真空中で加熱蒸発し、蒸発した金属の蒸気流を基体に蒸着させる方式や、真空中でプラズマを発生させ、プラズマ中の陽イオンを所望の金属材料で構成したターゲットに衝突させ、ターゲットの金属原子をたたき出して基板に付着させるスパッタリング方式が行われている。

また、上記の如き合金薄膜の形成に際して、主材料としての金属又は合金(以下、本発明では主成分と称する)よりなる金属又は合金薄膜の特性、例えば物理的や化学的性質、電気的性質、磁気的性質等を改良するために微量の第 3 成分(本発明では非主成分と称する)を加えることが要求され

る。

しかしながら、上記方式のうちで、真空蒸着やイオンプレーティングは、蒸発速度が早く、製膜速度は良いが、非主成分、すなわち、微量の不純物（非主成分）が一定量入った合金薄膜を作成することが難しく、一方、スパッタリングでは微量の不純物（非主成分）を一定量入った合金薄膜を作成することはできるが、製膜速度が遅い欠点がある。

更に、磁気記録としては、従来一般に非塗布型磁気記録媒体では記録媒体層の面内の長手方向の磁化を用いる方式によっているが、面内長手方向の磁化に用いる記録方式では記録密度に限界があり、高密度記録に適した記録方式として垂直磁化記録方式の研究が盛んに行われるようになってきている。

非塗布型の垂直磁気記録媒体としてはCo-Cr系スパッタ膜が知られている。しかしながら、前記したように、この場合もスパッタリング法の欠点として製膜速度が小さく、Co-Cr 膜を量産し

ようとする場合の大きな障害となつている。

従つて、スパッタリング法を改良して製膜速度を高めることも検討されている。例えば、プレーナマグネトロン方式の高スパッタリングがよく知られている。この方式では、スパッタリングを行う場合に磁場を印加してプラズマ密度を高めることにより製膜速度を上げている。しかしながら、スパッタリングのターゲットとして用いるCo-Cr合金は磁性体であるので外部からの磁場がターゲット内に入り込み、プラズマ密度が余り高くない欠点がある。即ち、Co-Crの場合に関しては、このような改良にも拘わらず製膜速度が未だ満足できるまでには至っていない現状である。

一方、他の薄膜形成法として加熱蒸発方法、すなわち、真空蒸着、イオンプレーティング等があり、この方式は前記したように製膜速度が大きい特長を有しているが、Co-Crの場合には次のような問題が生ずる。すなわち、蒸発源としてCo-Cr合金を用いた場合、Crの方がCoより蒸気圧が高い為にCrが先に蒸発し、Cr含量の多い膜となり、

垂直磁化に適した記録層が得られない。又、CoとCrとを別々の蒸発源とする2元共蒸着も考えられるが、Coは蒸着適正が良く、蒸発速度を一定に保つことができるが、Crは昇華性であり、更に酸化され易く蒸発中にCrの表面に酸化物が溜まる等のために蒸発面の形状が変り、Crの蒸発速度を常に一定に保つことは極めて困難である。このようにCo-Crの組成が変わると得られたCo-Cr系磁性層の飽和磁化が変り、出力信号が大巾に変化して良質な記録媒体が得られない。

この系の他の欠点は、形成されたCo-Cr膜の配向性が悪く、又所望の保磁力（例えば $H_c=1,000$  Oe）のものを得るためには蒸着時のベースの温度を約300℃に保たなければならない。この為、表面性の良いPBTベース（100℃以下で用いる必要がある）を支持体として用いることができない。

本発明者等は、上記の欠点を克服すべく研究を重ねた結果、本発明を達成した。

すなわち、本発明は、2種以上の材料よりなる

合金薄膜を形成する合金薄膜の製造方法において、一方の材料の加熱蒸発と、他方の材料のスパッタリングを同時に行い、得られた金属の蒸気流と、金属のスパッタ粒子を同時に基体に差し向け合金薄膜を形成することを特徴とする合金薄膜の製造方法である。

なお、この発明において加熱蒸発する材料を主成分とし、スパッタリングする材料を微量成分である非主成分とすることによつて、先に述べた欠点が解消され、又本発明において加熱蒸発する材料を例えばCoの如き強磁性材料とし、スパッタリングする材料を例えばCrの如き非磁性材料とすることにより、後記した如き、非塗布型磁気記録体、特に垂直磁化型磁気記録媒体の製造時に於ける諸欠点を解消することができる。

以下、本発明を詳述する。

本発明に用いられる基体としては、用途に応じて種々のものがあり、例えば、プラスチック板、プラスチックフィルム、ガラス、セラミックス、紙類、金属類等があり、特に磁気記録媒体を製造

する場合には基体として非磁性支持体が用いられる。

非磁性支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、三酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンナフタレートの如きプラスチックベースが好ましいが、Al, Cu, SUS 等の如き非磁性金属や、ガラス、セラミックス等の無機質の基体も使用できる。

本発明の第1の態様においては、加熱蒸発して真空蒸着又はイオンプレーティングすべき材料としてCo, Fe, Ti, 又はこれらの合金等の主成分が用いられ、スパッタリングすべき材料としてMo, Cr 等の微量混入すべき非主成分が用いられる。

これらの材料を、支持体と共に同一真空容器又は真空系に収め、両方式が実施可能な真空度において操作を行う。

加熱蒸発源としては電子ビーム、誘導加熱、抵抗加熱等が用いられるが電子ビームによる加熱が好ましい。蒸発はプラズマ中で行い、RFプラズ

マ中、DCプラズマでもよく、また熱電子の衝突により生じさせたプラズマでもよい。

マ、DCプラズマでもよく、また熱電子の衝突により生じさせたプラズマでもよい。

スパッタリングすべき材料は微量に混入すべき成分でありターゲットとして用い、これにプラズマ中の陽イオンを衝突させてターゲットから金属粒子としてたたき出して基体に差し向ける。この場合、スパッタリング方式としてプレーナーマグネトロン方式を用いることにより、スパッタリングの速度を上げることができる。

このようにすることによつて、主成分は真空蒸着又はイオンプレーティングによつて蒸着が行われるので製膜速度が早く、又微量成分でとして混入される非主成分がスパッタリングによつて行われるので、常に一定量を形成される薄膜中に加えることができ、しかも微量成分であるのでスパッタリングによる速度の遅いことが全体としての製膜速度に影響を与えない。

基板は冷却しておいてもよく、又、必要により蒸着時に磁場を印加しておいてもよい。

本発明の第2の態様としては、加熱蒸発して真

空蒸着又はイオンプレーティングする材料としてはFe, Co, Ni, 及びこれらの合金等の如き強磁性材料が用いられ、スパッタリングする材料としてCr, Si, Cu, V, Ti, リン化ニッケル等の非磁性材料が用いられる。これらの材料の中で強磁性材料としてはCo 又はCo を75重量%以上含有するCo 合金、非磁性材料としては、Cr 又はCr 合金が特に好ましく、この場合には配向性の良い垂直磁化型磁気記録媒体を得ることができる。

この態様においても第1の態様と同様な方式が採用される。

この方法によるときは、Co 等の強磁性材料の蒸着を真空蒸着又はイオンプレーティングによつて行っているので製膜速度を早くすることができ、又Cr 等の非磁性材料についてはスパッタリングを採用しているので常に一定量の非磁性材料を与えて均質な合金薄膜を形成することができる。

特に、本発明において強磁性材料としてCo 又はCo 合金(例えばCo-Ni, Co-Cu等)、非磁性材料としてCrを用いる場合、配向性のよい垂直

磁化膜が得られ、又本発明による製膜を100℃以下で行つても、保磁力(Hc)及び配向性の良い垂直磁化膜を得ることができるから、磁気記録媒体として好ましいPET ベースを垂直磁化型磁気記録媒体の支持体として用いることができる。

以下、本発明と実施例によつて説明する。

#### 実施例 1

第1図に概略図で示す如き装置を用い、主成分としてFe<sub>17</sub>Ni<sub>79</sub>合金、非主成分としてMoを用い、イオンプレーティングとスパッタリングによつて、二層型Co-Cr系磁気記録媒体用のMo系パーマロイの下地層を形成した。

図示するように、高真空にした後、Arを導入し $3 \times 10^{-4}$  Torr に保たれたケーシング(図示せず)内に円筒状ターリングキャン1に支持案内される25μ厚のPET フィルム2の下方に配設された高融点材料のハース3に収められた主成分であるFe<sub>17</sub>Ni<sub>79</sub>合金4からなる蒸発源を電子ビーム5により加熱融解し、これから放出されるFeNiの金属蒸気流6を、13.56 Hz, 450 wattのRFコ

イル7の作用でイオン化し、PETフィルム2に差し向け蒸着させる。また、この場合、非主成分として加えるMoのメッシュ8をターゲットとしてPETフィルム2の下方に設置してあり、-200Vの加速電圧を印加してあるので、同時に生じたRFプラズマのAr陽イオンがターゲットに衝突し、Mo粒子をたたき出し、スパッタ粒子として前記FeNiの蒸着と同時にPETフィルムに付着させた。このようにしてFeNiMo薄膜を連続的に形成した。この実施例においては、得られた薄膜のMoの組成は、操作中ほぼ全量に対して4~5%のほぼ一定した値を保っていた。

#### 実施例 2

第2図に示す装置を用い、強磁性材料としてCoを、非磁性材料としてCrを用いてイオンプレーティングとプレーナーマグネトロン型スパッタリングを同時に行い、Al基板(支持体)上に $\text{Co}_{85}\text{Cr}_{15}$ の垂直磁化型磁性膜を連続的に形成させた。

高真空にした後にArを導入し、 $6 \times 10^{-4}\text{Torr}$

クリーニングチャン31に支持案内された25μ厚のPETベース32の下に、下方からハース33に収められたCoよりなる蒸発源34、Crよりなるスパッタリング用対抗ターゲット対34、34、及び-450Vの電圧が印加された加速電極36を配置し、Co蒸発源34を電子ビーム37により加熱融解してCo蒸気流をPETベース面に向って垂直方向に差し向けると共にRFコイル28を実施例12と同様に付勢してArプラズマ中に生じたAr陽イオンをCrターゲット対に衝突させ、ターゲットから放出されたCr粒子を同時にPETベースに付着させた。このようにして操作中 $\text{Co}_{80}\text{Cr}_{20}$ のほぼ一定組成の垂直磁化型合金薄膜が得られた。保磁力、配向性(角型)共に良好であつた。なお、29はCo蒸気流とCr粒をフィルムのある一定部位のみに向けるための仕切り板である。

#### 実施例 4

第4図に示す装置を用い、強磁性材料としてCo、非磁性材料としてV(バナジウム)を用いて、イオンプレーティングとプレーナーマグネト

に保たれたケーシング(図示せず)内を水平に走行するAlシート11の下方にハース12に収められたCoよりなる蒸発源13とCrよりなるプレーナーマグネトロン型スパッタリング用ターゲット14を設け、Alシート11の下方に接近して設けられた加速電極14に-500Vの加速電圧を印加しつつ、Co源を電子ビーム15により加熱融解すると共にRFコイル16を13.56Hz、450wattで付勢し、Coの蒸気流と、ターゲット14からのCr粒子を同時にAlシートに差し向け、CoCr合金の磁性膜を形成させた。操作中Crの組成はほぼ一定で、高Hc(約900Oe)で角型5°の垂直磁化型合金薄膜を得た。

#### 実施例 3

第3図に示す装置を用い強磁性材料としてCoを、非磁性材料としてCrを用い、イオンプレーティングとスパッタリングを同時に行い垂直磁化型磁性膜を形成した。

高真空下にArを導入し $6 \times 10^{-4}\text{Torr}$ に保たれたケーシング(図示せず)内に20℃に保たれた

ロン型スパッタリングを同時に行い、25μ厚のポリイミドフィルムに垂直磁化型のCoV合金薄膜を形成した。

Ar真空下 $5 \times 10^{-4}\text{Torr}$ に保たれたケーシング内に約50℃に保たれたクリーニングチャン41に支持案内されるポリイミドフィルム42の下に下から順次、ハース43に収められたCo蒸発源44、スパッタリング用の、傾を有するV対抗ターゲット対45、45、-450Vの加速電圧が印加された加速電極を配置した。Co蒸発源を電子ビーム47で加熱蒸発してCoの蒸気流をフィルムに垂直に差し向けて蒸着させ、同時にRFコイル48を付勢してArプラズマからのAr陽イオンをVターゲットに衝突させ、放出されたV粒子をフィルムに付着させた。なお49は粒子がフィルム面の垂直向行以外に蒸着及び付着するのを防止するための仕切り板である。又50はマグネトロン型スパッタリングを生じさせるための電磁石である。

操作中、一定した組成の垂直磁化型 $\text{Co}_{85}\text{V}_{15}$ 合金薄膜が形成され、良好な保磁力と配向性を示し

た。

# 実施例 5

第5図に示す装置を用い、強磁性材料として $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ 合金、非磁性材料としてT1を用い、イオンプレーティングとプレーナーマグネトロン型スパッタリングによつてCo系合金の所謂斜蒸着磁性膜を形成した。

Ar真空下 $6 \times 10^{-4}$  Torrに保たれたケーシング内に20℃に保たれたクーリングキャン51に支持案内された25 $\mu$ 厚のPETフィルム52の下方に配置されたハース53に収められた $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ 合金よりなる蒸発源54を電子ビーム57により加熱融解して、該合金蒸気流をPETフィルム52に対して斜方向に差し向けて蒸着させ、同時にRFコイルを付勢し、生じたAr陽イオンをT1ターゲット55に衝突させて放出されたT1粒子をPETフィルムに付着させた。本例では加速電極に-400Vの電圧を印加した。なお、49は支切り板、60はマスクである。

この操作により、操作中一定した組成の $\text{CoNiT1}$

合金の面内異方性を有する磁性膜が形成された。この磁性膜は面内方向に800Oeの保持力(Hc)と0.8の角型を示した。

## 4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第5図は本発明を実施するための装置を示す略図である。

1,31,41,51…クーリングキャン

2,32,42,52…支持体

11…基板

4…主成分

8…非主成分

7…RFコイル

13,34,44,54…強磁性材料

14,35,45,55…非磁性材料

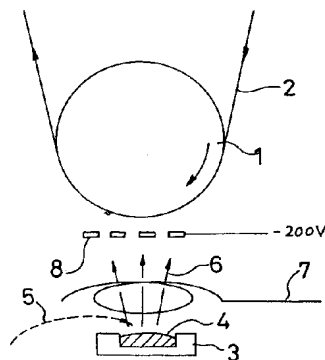
16,38,48,58…RFコイル



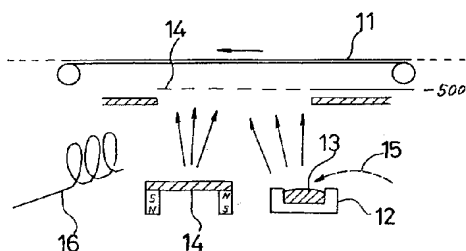
代理人 弁理士 (8107) 佐々木 清 隆

(ほか3名)

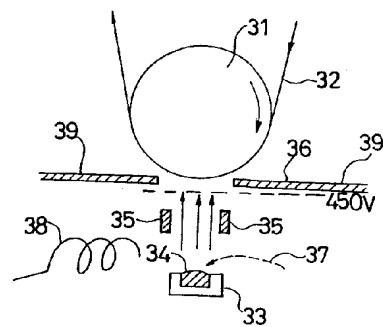
第 1 図



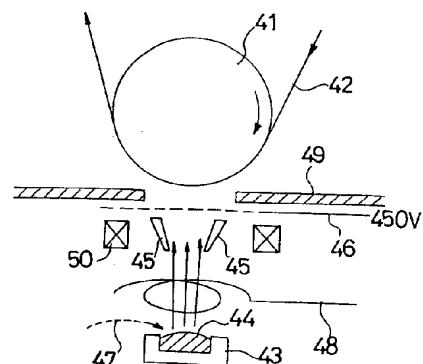
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

